

506424

10/506424

(1) 許協力条約に基づいて公開された国際出願

Reg'd PCT/PTO

02 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074538 A1(51) 国際特許分類:
B01D 11/00, C22B 3/00, 59/00

C07F 9/44,

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02422

(22) 国際出願日: 2003年3月3日 (03.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-057419 2002年3月4日 (04.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目1番8号 Saitama (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都 千代田区 霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 牧岡 良和 (MAKIOKA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県 つ

くば市 梅園2丁目27-4-102 Ibaraki (JP). 林輝幸 (HAYASHI, Teruyuki) [JP/JP]; 〒271-0092 千葉県 松戸市 松戸159-1-2-502 Chiba (JP). 田中正人 (TANAKA, Masato) [JP/JP]; 〒305-0074 茨城県 つくば市 高野台3-10-5 Ibaraki (JP). 韓立彪 (HAN, Li-biao) [CN/JP]; 〒305-0035 茨城県 つくば市 松代4丁目412-204 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋三丁目15番2号 高愛ビル 9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, JP, RU, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

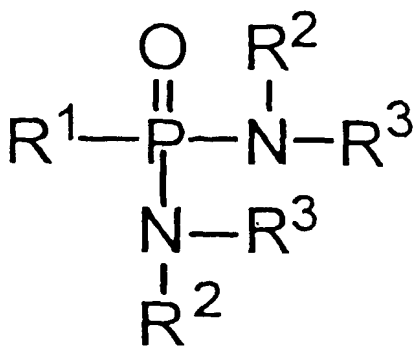
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL PHOSPHONAMIDES, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規なホスホン酸アミド化合物、その製造方法及び用途



[1]

(57) Abstract: The invention provides a process by which rare earth metal ions can be efficiently extracted by easy operation, and effective extracting reagents for the process. Specifically, phosphonamides represented by the general formula [1]; a process for producing the same; reagents for extracting rare earth metal ions, containing the phosphonamides; and a process for extraction of rare earth metal ions with the phosphonamides: [1] wherein R¹ is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, cycloalkenyl, alkynyl, aryl, aralkyl, or a heterocyclic group, with the proviso that each group may be substituted; R² is hydrogen, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl, or a heterocyclic group, with the proviso that each group may be substituted; R³ is hydrogen, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl, or a heterocyclic group, with the proviso that each

group may be substituted, or the two R³'s may be united to form alkylene, cycloalkylene, or arylene.

[続葉有]

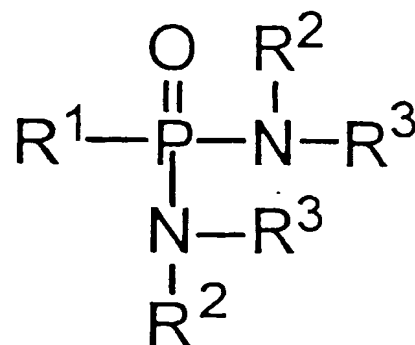
WO 03/074538 A1



(57) 要約:

希土類金属イオンを簡単な操作で効率良く抽出することが出来る希土類金属イオンの抽出方法と、そのためのより効果的な抽出剤を提供すること。

一般式 [1]



[1]

(式中、 R^1 は置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アルキニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示し、 R^2 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。 R^3 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。また、式中の2つの R^3 が一緒になってアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を形成していても良い。)で表されるホスホンアミド化合物、その製造方法、及び該化合物を含んでなる、希土類金属イオンの抽出剤、並びに該化合物を用いた同抽出方法。

明 細 書

新規なホスホン酸アミド化合物、その製造方法及び用途

技術分野

本発明は、希土類金属イオンの抽出剤等として有用な新規なホスホン酸アミド化合物とその製造方法、並びに該化合物を用いた、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法に関する。

背景技術

希土類元素（スカンジウム、イットリウム及び15種類のランタノイド元素の総称）は、磁石、ハードディスクの研磨剤、水素二次電池、排ガス処理触媒、MRI造影剤等の重要な材料の構成元素として大量に利用されている。これらの元素は鉱石であるモナザイトやバストネサイト、ゼノタイムから分離精製される他、前記の材料からも分離回収されている。

従来の希土類元素の分離方法としては、（１）イオン交換法、（２）沈澱法、及び、（３）溶媒抽出法が知られている。このうち、（３）の溶媒抽出法は、大量の希土類元素を連続して分離することが可能であることから、これらの中では最も効果的な分離方法であると言える。

前記の溶媒抽出法においては、希土類元素を含む水溶液を抽出剤又は抽出剤を含む水溶液と接触させ、該元素を水層から有機層へ移動させることにより希土類元素の分離を行うことができる。該抽出剤としては、「レアメタル事典」（堂山昌男監修、株式会社フジ・テクノシステム社発行、1991年）251頁に記述されているジアルキルホスホン酸やカルボン酸等の酸性化合物、及び「希土類元素の化学」（N. E. Topp著、塩川二郎、足立吟也訳、化学同人発行、1974年）21頁に記述されているリン酸エステル等の中性化合物が一般に広く知られており、また、利用されている。

しかしながら、前記の酸性化合物は、希土類元素を含む水溶液と接触することにより水溶液中に水素イオンを放出し、該水溶液の性質、特に該水溶液中の水素

イオンの濃度を大きく変化させる。このことが、前記の、希土類元素を水層から有機層へ移動させる効率を大きく低下させると言う問題を有していた。

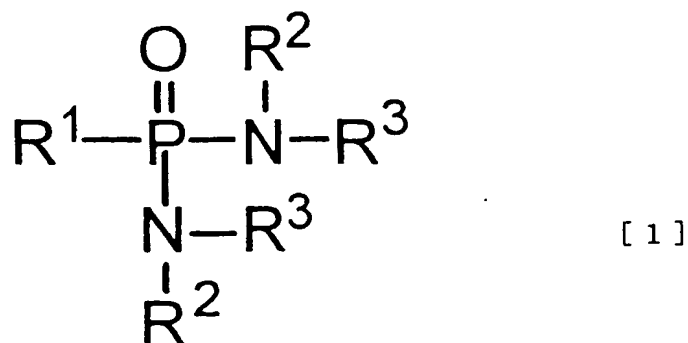
一方、これまでに知られている前記の中性化合物は、希土類元素の水層から有機層への移動効率が本来的に低いという問題を有していた。

発明の開示

本発明は、希土類金属イオンを簡単な操作で効率良く抽出することができる希土類金属イオンの抽出方法と、そのためのより効果的な抽出剤を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造を有するホスホン酸アミド化合物が希土類金属イオンの抽出剤として極めて有効に利用し得ることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、一般式〔1〕



（式中、 R^1 は置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アルキニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示し、 R^2 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。 R^3 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。また、式中の2つの R^3 が一緒になってアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基

を形成していても良い。)で表されるホスホン酸アミド化合物に関する。

また、本発明は、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物とホスホリル化合物とを塩基性化合物の存在下にリン-窒素結合形成反応させることを特徴とする、上記ホスホン酸アミド化合物の製造方法に関する。

更に、本発明は、リン酸アミド化合物と有機金属化合物とをリン-炭素結合形成反応させることを特徴とする、上記ホスホン酸アミド化合物の製造方法に関する。

更にまた、本発明は、ホスホン酸アミド化合物と脱離基を有する有機化合物とを窒素-炭素結合形成反応させることを特徴とする、上記ホスホン酸アミド化合物の製造方法に関する。

また、本発明は、上記ホスホン酸アミド化合物を含んでなる、希土類金属イオンの抽出剤に関する。

更に、本発明は、上記ホスホン酸アミド化合物を抽出剤として用いることを特徴とする、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類イオンの抽出方法に関する。

更にまた、本発明は、希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層を、水と混合、接触させて該金属イオンを水層に移行させることを特徴とする、希土類金属イオンの逆抽出方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

前記一般式〔1〕において、 R^1 が置換基を有していても良いアルキル基の場合のアルキル基としては、例えば、炭素数1～40、好ましくは1～30、より好ましくは1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-、*i*s*o*-、*sec*-、又は*tert*-ブチル基、*n*-、*i*s*o*-、*sec*-、*tert*-、又は*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、セチル基等が挙げられる。

また、 R^1 が置換基を有していても良いシクロアルキル基の場合のシクロアルキ

ル基としては、例えば、炭素数 5 ～ 30、好ましくは 5 ～ 20、より好ましくは 5 ～ 10 の単環又は複合環式のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

R' が置換基を有していても良いアルケニル基の場合のアルケニル基としては、例えば、前記した炭素数 2 以上のアルキル基に 1 個以上の二重結合を有するものが挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等が挙げられる。

R' が置換基を有していても良いシクロアルケニル基の場合のシクロアルケニル基としては、例えば、前記したシクロアルキル基に 1 個以上の二重結合等の不飽和結合を有するものが挙げられ、具体的には、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

R' が置換基を有していても良いアルキニル基の場合のアルキニル基としては、例えば、前記した炭素数 2 以上のアルキル基に 1 個以上の三重結合等の不飽和結合を有するものが挙げられ、具体的には、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基等が挙げられる。

R' が置換基を有していても良いアリール基の場合のアリール基としては、例えば、炭素数 6 ～ 42、好ましくは 6 ～ 26、より好ましくは 6 ～ 22 の単環、多環又は縮合環式のアリール基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。

R' が置換基を有していても良いアラルキル基の場合のアラルキル基としては、例えば、炭素数 7 ～ 30、好ましくは 7 ～ 20、より好ましくは 7 ～ 15 の単環、多環又は縮合環式のアラルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

R' が置換基を有していても良い複素環式基の場合の複素環式基としては、例えば、環中に少なくとも 1 個以上の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有し、1 個の環の大きさが 5 ～ 20 員、好ましくは 5 ～ 10 員、より好ましくは 5 ～ 7 員であって、前記したシクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を縮合していても良い飽和又は不飽和の単環、多環又は縮合環式の複素環式基が挙げら

れ、具体的には、例えば、ピリジル基、チエニル基、フェニルチエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピペリジル基、ピペラジル基、ピロリル基、モルホリノ基、イミダゾリル基、インドリル基、キノリル基、ピリミジニル基等が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基の置換基としては、本発明化合物の製造方法において支障を来さない物であって、且つ、一般式〔1〕で示されるホスホン酸アミド化合物を希土類金属イオンの抽出剤として使用した場合に悪影響を及ぼさないような置換基であればどのような置換基でも良いが、例えば、前記したアルキル基からなるアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基、オクチロキシ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基等）、ジアルキルアミノ基（例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、トリ置換シリル基（例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等）、トリ置換シロキシ基（例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、tert-ブチルジメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等）、例えば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等のハロゲン原子、例えばメチレンジオキシ基、ジメチルメチレンジオキシ基等のアルキレンジオキシ基、シアノ基等が挙げられる。

また、一般式〔1〕中のR¹において前記したアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基が、相互に置換することができる場合には、これらの基が相互に置換したものであっても良い。そのようなものとしては、例えば、アルキル置換シクロアルキル基、アルキル置換アリール基、アルキル置換シクロアルケニル基、アルキル置換アラルキル基、シクロアルキル置換アルキル基、シクロアルキル置換アルケニル基、シクロアルキル置換アルキニル基、アルケニル置換アリール基、アリール置換アルケニル基、アリール置換アルキニル基等が挙げられる。

一般式〔1〕において、R²が置換基を有していても良いアルキル基の場合のアルキル基、置換基を有していても良いシクロアルキル基の場合のシクロアルキル基、置換基を有していても良いアルケニル基の場合のアルケニル基、置換基を有

していても良いシクロアルケニル基の場合のシクロアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基の場合のアリール基、置換基を有していても良いアラルキル基の場合のアラルキル基及び置換基を有していても良い複素環式基の場合の複素環式基の定義及び具体例、並びにこれらの置換基の定義及び具体例は、 R^1 についてそれぞれ前記したそれらと全く同じである。

また、一般式〔1〕において、 R^3 が置換基を有していても良いアルキル基の場合のアルキル基、置換基を有していても良いシクロアルキル基の場合のシクロアルキル基、置換基を有していても良いアルケニル基の場合のアルケニル基、置換基を有していても良いシクロアルケニル基の場合のシクロアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基の場合のアリール基、置換基を有していても良いアラルキル基の場合のアラルキル基及び置換基を有していても良い複素環式基の場合の複素環式基の定義及び具体例、並びにこれらの置換基の定義及び具体例も、 R^1 についてそれぞれ前記したそれらと全く同じである。

また、式中の2つの R^3 が一緒になってアルキレン基、シクロアルキレン基、又は、アリーレン基を形成している場合のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基としては、それぞれ、前述したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から水素原子を1つ除いた2価の基が挙げられるが、アルキレン基としては、例えば、炭素数が1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が挙げられ、より具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

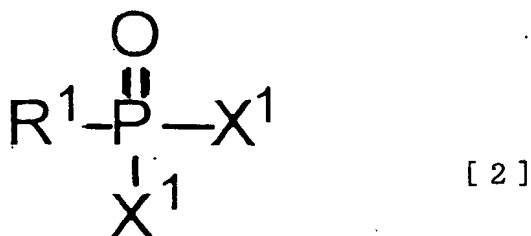
シクロアルキレン基としては、例えば、炭素数3～30、好ましくは3～20、より好ましくは3～10の単環、多環又は縮合環式のシクロアルキレン基が挙げられ、より具体的には、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

アリーレン基としては、炭素数6～30、好ましくは6～20、より好ましくは6～14の単環、多環又は縮合環式の2価の芳香族炭化水素基が挙げられ、より具体的には、例えば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン

基、メチルナフチレン基、ピフェニレン基等が挙げられる。

一般式〔1〕で表される本発明のホスホン酸アミド化合物は、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物とホスホリル化合物とを塩基性化合物の存在下にリン-窒素結合形成反応させることによって製造することができる。

上記製造法において用いられるホスホリル化合物としては、例えば、下記一般式〔2〕



(式中、 R^1 は前記と同じ。 X^1 は脱離基を示す。)で表される化合物が挙げられる。

また、上記製造法において用いられるアミン化合物としては、例えば下記一般式〔3〕

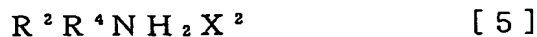


(式中、 R^2 は前記と同じ。 R^4 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同ラルキル基又は同複素環式基を示す。)で表される化合物や、例えば下記一般式〔4〕



(式中、 R^2 は前記と同じ。 R^5 はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。)で表される化合物等が挙げられる。

更に、上記製造法において用いられるアンモニウム塩化合物としては、例えば下記一般式〔5〕



(式中、 R^2 及び R^4 は前記と同じ。 X^2 は陰イオン基を示す)で表される化合物や、例えば下記一般式〔6〕



(式中、 R^2 、 R^5 及び X^2 は前記と同じ。)で表される化合物等が挙げられる。

上記一般式〔2〕において、 X^1 で示される脱離基としては、本発明の製造法により新たなリン-窒素結合を形成するために容易に脱離し得る基であれば特に制限はないが、例えば塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子や、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基等が例示される。

上記一般式〔3〕及び〔5〕において、 R^4 で示される置換基を有していても良いアルキル基その他の1価の基、及び前記一般式〔4〕及び〔6〕において、 R^5 で示されるアルキレン基その他の2価の基は、前記一般式〔1〕において R^3 で示される1価の基及び2価の基にそれぞれ対応する。

上記一般式〔5〕及び〔6〕において、 X^2 で示される陰イオン基としては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオンの他、次亜塩素酸イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸イオンイオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、水酸化物イオン、トリフルオロ酢酸イオン、ペンタフルオロ安息香酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、酒石酸イオン等の各種陰イオン基が例示される。

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔3〕で表される化合物又は一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔5〕で表される化合物の反応において、用いられる一般式〔3〕又は一般式〔5〕で示される化合物の当量数に制限はないが、一般式〔2〕で表される化合物に対して通常は1.5～20当量、好ましくは2～10当量である。

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔4〕で表される化合物又は一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔6〕で表される化合物の反応において、用いられる一般式〔4〕又は一般式〔6〕で表される化合物の当量数に制限はないが、一般式〔2〕で表される化合物に対して通常は0.5～10当量、好ましくは1～5当量である。

一般式〔２〕で表される化合物と一般式〔３〕～〔６〕の何れかで表される化合物との反応は、何れも種々の温度で実施できるが、通常－１００～１８０℃、好ましくは－７０～１５０℃である。

一般式〔２〕で表される化合物と一般式〔３〕～〔６〕の何れかで表される化合物との反応においては、何れの場合も、溶媒を用いることが好ましい。

溶媒としては種々の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性高極性溶媒を用いることができるが、その具体例としては、例えば、ヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド等が例示される。用いられる溶媒の量に制限はないが、一般式〔２〕で表される化合物１ｍｍｏｌに対して通常は０．１～１００ｍＬ、好ましくは１～２０ｍＬである。また、用いる塩基が前記の反応温度において液体である場合には、このものを溶媒として用いることも出来る。

一般式〔２〕で表される化合物と一般式〔３〕～〔６〕の何れかで表される化合物との反応においては、何れも塩基を用いることにより好ましい反応速度が達成される。

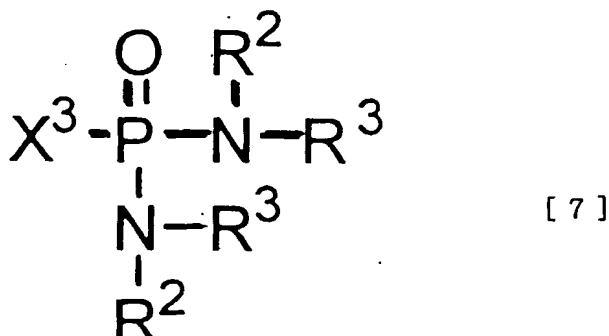
塩基としては種々の無機又は有機塩基を用いることができるが、その具体例としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウム、炭酸セシウム、酸化アルミニウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トルブチルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルエチルアミン、*N*-メチルピペリジン、２，２，６，６-テトラメチル-*N*-メチルピペリジン、ピリジン、４-ジメチルアミノピリジン、*N*-メチルモルホリン、ナトリウムエトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド等が例示される。

用いられる塩基の量は、一般式〔２〕で表される化合物に対して０．０１～１００当量、好ましくは０．１～２０当量の割合で用いられる。また、これらの塩

基はそれぞれ単独で用いても、複数の塩基を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。更に、前記一般式〔3〕又は〔4〕で表される化合物を塩基として好適に用いることも出来る。

一般式〔1〕で表される本発明のホスホン酸アミド化合物は、リン酸アミド化合物と有機金属化合物との炭素－リン結合形成反応によっても製造することが出来る。

上記製造法において用いられるリン酸アミド化合物としては、例えば、下記一般式〔7〕



（式中、 R^2 及び R^3 は前記と同じ。 X^3 は脱離基を示す。）で表される化合物が挙げられる。

また、上記製造法において用いられる有機金属化合物としては、例えば、下記一般式〔8〕



（式中の R^1 は前記と同じ。 M はメタロ基を示す。）で表される化合物が挙げられる。

上記一般式〔7〕において、 X^3 で示される脱離基としては、本発明の製造法により新たな炭素－リン結合を形成するために容易に脱離し得る基であれば特に制限はないが、例えば塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子や例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基等が例示される。

上記一般式〔8〕において、 M で示されるメタロ基としては、周期律表の1族

又は2族の金属又はその誘導体が挙げられ、その具体例としては、例えば、リチオ基、クロロマグネシオ基、ブロモマグネシオ基、ヨードマグネシオ基等が例示される。

一般式〔7〕で表される化合物と一般式〔8〕で表される化合物の反応において、用いられる一般式〔8〕で表される化合物の当量数に制限はないが、一般式〔7〕で表される化合物に対して、通常は0.5～10当量、好ましくは1～5当量である。

一般式〔7〕で表される化合物と一般式〔8〕で表される化合物の反応は、種々の温度で実施できるが、通常－100～180℃、好ましくは－70～150℃である。

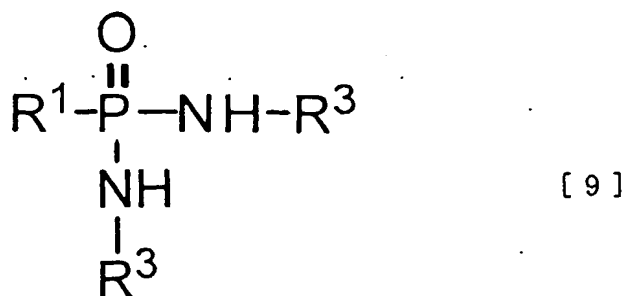
一般式〔7〕で表される化合物と一般式〔8〕で表される化合物の反応においては、溶媒を用いることが好ましい。

溶媒としては種々の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性高極性溶媒を用いることができるが、その具体例としては、例えばヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等が例示される。使用する溶媒の量に制限はないが、一般式〔5〕で表される化合物1mmolに対して通常は0.1～100mL、好ましくは1～20mLである。

一般式〔1〕で表される本発明のホスホン酸アミド化合物は、酸性ホスホン酸アミド化合物と脱離基を有する有機化合物との炭素－窒素結合形成反応によっても製造することが出来る。

なお、本発明でいう酸性ホスホン酸アミド化合物とは、N原子上に1以上の水素原子を有するホスホン酸アミド化合物のことである。

上記製造法において用いられる酸性ホスホン酸アミド化合物としては、例えば、下記一般式〔9〕



(式中、 R^1 及び R^3 は前記と同じ。)で表される化合物が挙げられる。

また、上記製造法において用いられる脱離基を有する有機化合物としては、例えば、下記一般式〔10〕



(式中、 X^4 は脱離基を示す。 R^2 は前記と同じ。)で表される化合物が挙げられる。

前記一般式〔10〕において、 X^4 で示される脱離基としては、本発明の製造法により新たな炭素-窒素結合を形成するために容易に脱離し得る基であれば特に制限はないが、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子の他、アセトキシフェニルヨードニオ基やフェニルトリフルオロメタンスルホキシヨードニオ基等のヨードニオ基、メタンスルホニル基やトリフルオロメタンスルホニル基等のスルホニル基等の各種脱離基が例示される。

一般式〔9〕で表される化合物と一般式〔10〕で表される化合物の反応は、塩基を用いることにより好ましい反応速度が達成される。

塩基としては前記一般式〔2〕で表される化合物と前記一般式〔3〕～〔6〕の何れかで表される化合物との反応で前記した塩基の他、水素化ナトリウムや水素化リチウムアルミニウム等の水素化金属化合物、リチウムジイソプロピルアミドやリチウムアミド、ナトリウムアミド等の金属アミド化合物、及び前記一般式〔8〕(式中の R^1 及び M は前記と同じ。)で表される有機金属化合物等が例示される。用いられる塩基の量は、一般式〔9〕で表される化合物に対して0.01～100当量、好ましくは0.1～20当量の割合で用いられる。また、これらの塩基はそれぞれ単独で用いても、複数の塩基を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。

一般式〔9〕で表される化合物と一般式〔10〕で表される化合物の反応において、用いられる一般式〔10〕で表される化合物の当量数に制限はないが、一般式〔9〕で表される化合物に対して、通常は1.5～10当量、好ましくは2～5当量である。

一般式〔9〕で表される化合物と一般式〔10〕で表される化合物の反応は、種々の温度で実施できるが、通常-100～180℃、好ましくは-70～15

0℃である。

一般式〔9〕で表される化合物と一般式〔10〕で表される化合物の反応においては、溶媒を用いることが好ましい。

溶媒としては種々の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性高極性溶媒を用いることができるが、その具体例としては、例えばヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル等が例示される。使用する溶媒の量に制限はないが、一般式〔9〕で表される化合物 1 mmol に対して通常は 0.1 ~ 100 mL、好ましくは 1 ~ 20 mL である。

生成したホスホン酸アミド化合物は、何れの場合も、蒸留、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の常法により精製することが出来る。

本発明のホスホン酸アミド化合物は、希土類金属の抽出剤として使用することが出来る。

本発明のホスホン酸アミド化合物を抽出剤として使用する希土類金属の抽出方法は、希土類金属イオンを含む水溶液と前記一般式〔1〕で表されるホスホン酸アミド化合物と有機溶媒を適当な温度で、攪拌、震盪等の手段を用いて混合、接触させた後、有機層（抽出剤層）と水層とに層分離することにより行われる。

抽出に用いられる有機溶媒としては、本発明のホスホン酸アミド化合物を溶解することが出来、且つ水と完全には混和しないものが好ましく、例えば、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、ニトロ化合物、リン酸エステル類等が挙げられ、具体的には、クロロホルム、四塩化炭素、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼン、オクタノール、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、リン酸トリブチル等が例示される。

これらの有機溶媒は、それぞれ単独で用いても、複数の有機溶媒を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。更に、一般式〔1〕で表されるホスホン酸アミド化合物が液体であり、且つ水とは完全に混和しないものである場合には、該ホスホン酸アミド化合物が有機溶媒（抽出溶媒）を兼ねることも可能である。

抽出に用いられる希土類金属イオン含有水溶液のpH値は、適当な酸を用いて7以下に保つことが望ましい。酸としては種々の無機酸及び有機酸が好適に用いられるが、その具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、炭酸、リン酸、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンテトラ酢酸等が例示される。

これらの酸はそれぞれ単独で用いても、複数の酸を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。

抽出を行うに当たり、水溶液中に含まれる希土類金属イオンの濃度に特に制限はないが、通常 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \text{ mol/L}$ である。

抽出に用いられる一般式〔1〕で表されるホスホン酸アミド化合物のモル数にも特に制限はないが、希土類金属イオンの総量に対して0.01倍以上であることが好ましい。

また、抽出に用いられる希土類金属イオン含有水溶液とホスホン酸アミド化合物を含む有機溶媒の容積比にも特に制限はないが、通常は0.001:1~100:1であり、好ましくは0.02:1~50:1である。

抽出を行う際の抽出温度に特に制限はないが、通常は0~100℃であり、好ましくは10~70℃である。

当該抽出条件により水層から有機溶媒層へと抽出、移行された希土類金属イオンは、該有機溶媒層を当該水層以外の水と接触させることにより、有機溶媒層から水層へ逆抽出することが出来る。

則ち、上記抽出操作により希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層を、水と混合、接触させることにより該金属イオンを水層に移行させることが出来、希土類金属イオンを水層に逆抽出することが出来る。

本発明の逆抽出方法において、希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層から希土類金属イオンを逆抽出する目的で用いられる水としては弱酸性ないし酸性の水が好ましい。則ち、当該逆抽出に用いられる水のpH値は、適当な酸を用いて7未満に保たれることが好ましい。当該pHの調整に用いられる酸としては種々の無機酸及び有機酸が挙げられ、その具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、炭酸、リン酸、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンテトラ酢酸

等が例示される。これらの酸はそれぞれ単独で用いても、複数の酸を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。また、酸の代わりに酸性の塩類や各種緩衝剤（緩衝液）等を用いてpHの調整を行っても良い。

逆抽出に用いられる有機層と水層の容積比に特に制限はないが、通常は0.001:1~1000:1であり、好ましくは0.02:1~50:1である。

また、逆抽出時の温度に特に制限はないが、通常は0~100℃であり、好ましくは10~70℃である。

なお、特願2002-057419明細書に記載された内容を、本明細書にすべて取り込む。

実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

ガラス容器中でN, N'-ジジイソプロピルエチレンジアミン1.44g (10mmol) (一般式[4]において、 R^2 =イソプロピル基、 R^5 =エチレン基)と、4-ジメチルアミノピリジン0.24g (2mmol)及びトリエチルアミン3mLをテトラヒドロフラン50mLに溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸1.95g (10mmol) (一般式[2]において、 R^1 =フェニル基、 X^1 =塩素原子)を少しずつ加え、5時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して得られた残渣からの減圧蒸留(180℃/2mmHg)により、1.94g (7.3mmol)の2,5-ジアザ-2,5-ジイソプロピル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン(一般式[1]において、 R^1 =フェニル基、 R^2 =イソプロピル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例1で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通

りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.85–0.90 (6H, m), 1.07–1.22 (6H, m), 3.12–3.19 (2H, m), 3.26–3.35 (4H, m), 7.32–7.38 (3H, m), 7.71–7.79 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 20.5 (d, $J=4.3\text{ Hz}$) 21.5 (d, $J=2.3\text{ Hz}$), 39.9 (d, $J=9.8\text{ Hz}$), 44.6 (d, $J=6.2\text{ Hz}$), 128.0 (d, $J=30.5\text{ Hz}$), 128.7 (d, $J=156.7\text{ Hz}$), 131.0 (d, $J=2.9\text{ Hz}$), 132.8 (d, $J=13.3\text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 24.3 ppm.

MS (EI) : m/z 266, 77.

元素分析, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値 : C, 63.14 ; H, 8.70 ; N, 10.52 %. 実測値 : C, 63.02 ; H, 8.81 ; N, 10.45 %.

実施例 2

ガラス容器中でN, N'-ジプロピルエチレンジアミン1.44 g (10 mmol) (一般式[4]において、 R^2 =プロピル基、 R^3 =エチレン基)と、4-ジメチルアミノピリジン0.24 g (2 mmol) 及びトリエチルアミン3 mLをテトラヒドロフラン50 mLに溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸1.95 g (10 mmol) (一般式[2]において、 R^1 =フェニル基、 X^1 =塩素原子)を少しずつ加え、5時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して得られた残渣からの減圧蒸留(180℃/2 mmHg)により、1.51 g (5.7 mmol)の2,5-ジアザ-2,5-ジプロピル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン(一般式[1]において、 R^1 =フェニル基、 R^2 =プロピル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例2で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.76 (6H, t, $J=7.3\text{ Hz}$), 1.37–1.49 (4H, m), 2.67–2.75 (4H, m), 3.20–3.31 (2H, m), 3.37–3.40 (2H, m), 7.38–7.43 (3H, m), 7.68–7.72 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 11.7, 21.7 (d, $J=4.1\text{ Hz}$), 45.7 (d, $J=9.3\text{ Hz}$), 46.9 (d, $J=5.2\text{ Hz}$), 128.1 (d, $J=13.4\text{ Hz}$), 131.2 (d, $J=3.1\text{ Hz}$), 132.4 (d, $J=156.3\text{ Hz}$), 132.5 (d, $J=9.3\text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 28.3 ppm.

MS (EI) : m/z 266, 77.

元素分析, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値 : C, 63.14 ; H, 8.70 ; N, 10.52 %. 実測値 : C, 63.08 ; H, 8.76 ; N, 10.47 %.

実施例 3

ガラス容器中で N, N'-ジフェニルエチレンジアミン 2.12 g (10 mmol) (一般式 [4] において、 R^2 =フェニル基、 R^5 =エチレン基) と、4-ジメチルアミノピリジン 0.24 g (2 mmol) 及びトリエチルアミン 3 mL をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸 1.95 g (10 mmol) (一般式 [2] において、 R^1 =フェニル基、 X^1 =塩素原子) を少しずつ加え、5 時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して得られた残渣からの減圧蒸留 (180°C / 2 mmHg) により、2.56 g (7.70 mmol) の 2, 5-ジアザ-1-オキソ-1, 2, 5-トリフェニルホスホラン (一般式 [1] において、 $\text{R}^1=\text{R}^2$ =フェニル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 3 で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 3.93–4.03 (4H, m), 6.92 (2

H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$), $7.15 - 7.24$ (8H, m), $7.37 - 7.40$ (3H, m), $7.81 - 7.85$ (2H, m) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 43.8 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$), 116.5 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$), 121.8, 128.7 (d, $J = 14.5 \text{ Hz}$), 129.2, 132.1, 132.2 (d, $J = 3.1 \text{ Hz}$), 132.5 (d, $J = 10.7 \text{ Hz}$) 141.3 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$) ppm.

^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 18.8 ppm.

MS (EI): m/z 334, 77.

元素分析, $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値: C, 71.85; H, 5.73; N, 8.38%. 実測値: C, 71.83; H, 5.64; N, 8.30%.

実施例 4

ガラス容器中で *p*-オクチルアニリン 4.11 g (20 mmol) (一般式 [3] において、 $\text{R}^2 = \textit{p}$ -オクチルフェニル基、 $\text{R}^4 = \text{水素原子}$) と、トリエチルアミン 3 mL をアセトニトリル 50 mL に溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸 1.95 g (10 mmol) (一般式 [2] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{X}^1 = \text{塩素原子}$) を少しずつ加え、1時間攪拌した後、加熱環流下に更に1時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、得られた固体を酢酸エチルで再結晶して、3.19 g (5.98 mmol) の $\text{N, N}'$ -ビス(*p*-オクチルフェニル)フェニルホスホン酸アミド (一般式 [1] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{R}^2 = \textit{p}$ -オクチルフェニル基、 $\text{R}^3 = \text{水素原子}$) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 4 で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.87 (6H, t, $J = 7.0 \text{ Hz}$), 1.25 (20H, br s), 1.50 - 1.54 (4H, m), 2.48 (4H, t, $J = 7.5 \text{ Hz}$), 5.38 (2H, d, $J = 9.6 \text{ Hz}$), 6.94 (8H, s), 7.39 - 7.48 (2H, m), 7.49 - 7.55 (1H, m), 7.90 (2H, dd, $J = 6.9, 13.4 \text{ Hz}$) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3) : δ 14.1, 22.6, 29.2, 29.4, 30.9, 31.5, 31.9, 35.1, 118.5 (d, $J=6.2\text{ Hz}$), 128.7 (d, $J=13.5\text{ Hz}$), 129.1, 130.4 (d, $J=173.7\text{ Hz}$), 131.7 (d, $J=10.3\text{ Hz}$), 132.3, 136.6, 137.5 ppm.

^{31}P -NMR (CDCl_3) : δ 10.0 ppm.

元素分析, $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値 : C, 76.65 ; H, 9.27 ; N, 5.26 % . 実測値 : C, 76.86 ; H, 9.27 ; N, 5.15 % .

実施例 5

ガラス容器中で *p*-オクチロキシアニリン 6.63 g (30 mmol) (一般式 [3] において、 $\text{R}^2 = \textit{p}$ -オクチロキシフェニル基、 $\text{R}^4 = \text{水素原子}$) と、トリエチルアミン 9 mL をアセトニトリル 60 mL に溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸 2.93 g (15 mmol) (一般式 [2] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{X}^1 = \text{塩素原子}$) を少しずつ加え、1 時間攪拌した後、加熱環流下に更に 1 時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、得られた固体を酢酸エチルで再結晶して、4.88 g (7.60 mmol) の *N,N'*-ビス (*p*-オクチロキシフェニル) フェニルホスホン酸アミド (一般式 [1] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{R}^2 = \textit{p}$ -オクチロキシフェニル基、 $\text{R}^3 = \text{水素原子}$) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 5 で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

^1H -NMR (CDCl_3) : δ 0.88 (6H, t, $J=6.9\text{ Hz}$), 1.28 (16H, brs), 1.36-1.41 (4H, m), 1.70-1.77 (4H, quin, $J=7.5\text{ Hz}$), 5.11 (2H, d, $J=9.1\text{ Hz}$), 6.71 (4H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 6.98 (4H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.41-7.43 (2H, m), 7.44-7.46 (1H, m), 7.83-7.90 (2H, m) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3) : δ 14.1, 22.6, 26.0, 29.2, 29.

3, 29.7, 31.8, 68.3, 115.2, 120.8 (d, $J = 6.2$ Hz), 128.6 (d, $J = 13.5$ Hz), 131.6 (d, $J = 157.2$ Hz), 131.6 (d, $J = 10.4$ Hz), 132.2, 132.7, 154.7 ppm.

^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 10.9 ppm.

元素分析, $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$ としての計算値: C, 72.31; H, 8.75; N, 4.96%. 実測値: C, 72.64; H, 8.92; N, 4.97%.

実施例 6

ガラス容器中でN, N'-ジセチルエチレンジアミン二臭化水素酸塩 6.69 g (10 mmol) (一般式 [6] において、 $\text{R}^2 = \text{セチル基}$ 、 $\text{R}^5 = \text{エチレン基}$ 、 $\text{X}^2 = \text{臭化物イオン}$) と、4-ジメチルアミノピリジン 0.24 g (2 mmol) 及びトリエチルアミン 3 mL をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸 1.95 g (10 mmol) (一般式 [2] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{X}^1 = \text{塩素原子}$) を少しずつ加え、5 時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に濃縮して得られた残渣をヘキサンを溶離液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、1.58 g (2.5 mmol) の2, 5-ジアザ-2, 5-ジセチル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン (一般式 [1] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{R}^2 = \text{セチル基}$ 、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 6 で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.84 (6H, t, $J = 6.9$ Hz), 1.13 (4H, br s), 1.25 (48H, br s), 1.41-1.43 (4H, m), 2.76 (4H, q, $J = 7.6$ Hz), 3.21-3.30 (2H, m), 3.36-3.40 (2H, m), 7.32-7.41 (3H, m), 7.68-7.80 (2H, m) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 14.1, 22.7, 26.8, 28.5 (d,

$J = 4.5 \text{ Hz}$), 29.2 , 29.4 , 29.5 , 29.55 , 29.63 , 29.67 , 29.70 , 31.9 , 45.1 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$), 45.8 (d, $J = 9.4 \text{ Hz}$), 128.2 (d, $J = 13.7 \text{ Hz}$), 131.2 , 132.5 (d, $J = 157.0 \text{ Hz}$), 132.6 (d, $J = 9.8 \text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta 28.4$ ppm.

元素分析, $\text{C}_{40}\text{H}_{75}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値: C, 76.14 ; H, 11.98 ; N, 4.44% 。実測値: C, 76.10 ; H, 12.15 ; N, 4.31% 。

実施例 7

ガラス容器中でN, N'-ジセチルエチレンジアミン 2.12 g (45 mmol) (一般式 [4] において、 $\text{R}^2 = \text{セチル基}$ 、 $\text{R}^5 = \text{エチレン基}$) と、4-ジメチルアミノピリジン 0.24 g (9 mmol) 及びトリエチルアミン 15 mL をテトラヒドロフラン 200 mL に溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸 8.78 g (45 mmol) (一般式 [2] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{X}^1 = \text{塩素原子}$) を少しずつ加え、2時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に濃縮して得られた残渣をジエチルエーテルを溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製して、 14.9 g (22.5 mmol) の2, 5-ジアザ-2, 5-ジセチル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン (一般式 [1] において、 $\text{R}^1 = \text{フェニル基}$ 、 $\text{R}^2 = \text{セチル基}$ 、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。) を得た。

実施例 8

ガラス容器中で、1-ブロモ-4-オクチロキシベンゼン 0.285 g (1.0 mmol) と金属マグネシウム 0.030 g (1.25 mmol) をテトラヒドロフラン (1 mL) 中で混合し、 50°C に加熱して30分間攪拌した。得られた臭化4-オクチルフェニルマグネシウム (一般式 [8] において、 $\text{R}^1 = 4\text{-オクチロキシフェニル基}$ 、 $\text{M} = \text{プロモマグネシオ基}$) の溶液を2, 5-ジアザ-2, 5-ジメチル-1-オキソ-1-フェノキシホスホラン 0.210 g (1.0 mmol)

mmol) (一般式 [7] において、 R^2 =メチル基、 X^3 =フェノキシ基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。) と混合し、67℃で7日間攪拌した。得られた混合物に水0.2 mLを加え、ろ過により固形物を除いた後、ろ液を減圧下で濃縮した。得られた油状物を、ジエチルエーテルを溶離液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、0.196 g (0.58 mmol) の2, 5-ジアザ-2, 5-ジメチル-1-(4-オクチロキシフェニル)-1-オキソホスホラン (一般式 [1] において、 R^1 =4-オクチロキシフェニル基、 R^2 =メチル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例8で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.88 (3H, t, $J=6.9\text{ Hz}$), 1.26-1.31 (10H, brs), 1.41-1.45 (2H, m), 1.78 (2H, quin, $J=6.7\text{ Hz}$), 2.50 (6H, d, $J=10.1\text{ Hz}$), 3.19-3.24 (2H, m), 3.33-3.38 (2H, m), 3.98 (2H, t, $J=6.7\text{ Hz}$), 6.92 (2H, dd, $J=2.6, 8.6\text{ Hz}$), 7.62 (2H, dd, $J=8.6, 12.3\text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 14.1, 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 31.7 (d, $J=5.6\text{ Hz}$), 48.6, 68.1, 114.4 (d, $J=14.8\text{ Hz}$), 120.5, 134.5 (d, $J=11.3\text{ Hz}$), 162.0 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 30.2 ppm.

MS (EI) : m/z 338.

元素分析, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値 : C, 63.88 ; H, 9.23 ; N, 8.28 %。実測値 : C, 63.57 ; H, 9.45 ; N, 8.19 %。

実施例9

ガラス容器中で、 N, N' -ビス(p-メチルフェニル)フェニルホスホン酸アミド (一般式 [9] において、 R^1 =フェニル基、 R^3 =p-メチルフェニル基) 1.68 g (5.0 mmol)、臭化オクチル (一般式 [10] において、

R^2 =オクチル基、 X^4 =臭素原子) 3 mL、水素化ナトリウム 0.9 g 及びアセトニトリル 30 mL を混合し、混合物を室温で 24 時間攪拌した。反応混合物をろ過して固形物を除き、ろ液を濃縮して得られた残渣を、エーテルを溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製して、2.41 g (4.56 mmol) の N, N' -ビス(p-メチルフェニル)- N, N' -ジオクチルフェニルホスホン酸アミド(一般式 [1] において、 R^1 =フェニル基、 R^2 =オクチル基、 R^3 =p-メチルフェニル基)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 9 で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.83 (6H, t, $J=6.9\text{ Hz}$), 0.95–1.43 (24H, m), 2.29 (6H, s), 3.17–3.23 (2H, m), 3.29–3.35 (2H, m), 6.95 (4H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.02 (4H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.34–7.41 (3H, m), 7.71–7.78 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 14.0, 20.9, 22.6, 26.7, 28.5 (d, $J=3.1\text{ Hz}$), 29.1, 29.2, 31.7, 50.5 (d, $J=4.1\text{ Hz}$), 127.9 (d, $J=13.5\text{ Hz}$), 128.5 (d, $J=3.1\text{ Hz}$), 129.2, 131.0, 132.2 (d, $J=157.3\text{ Hz}$), 132.6 (d, $J=9.3\text{ Hz}$), 135.0, 140.0 (d, $J=2.0\text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 21.3 ppm.

元素分析, $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値: C, 77.10; H, 9.53; N, 5.00%. 実測値: C, 77.24; H, 9.56; N, 4.99%.

実施例 10

実施例 9 において、 N, N' -ビス(p-メチルフェニル)フェニルホスホン酸アミドの代わりに、 N, N' -ビス(p-メトキシフェニル)フェニルホスホン酸アミド(一般式 [9] において、 R^1 =フェニル基、 R^3 =p-メトキシフェニル基) 1.84 g (5.0 mmol) を用いた以外は実施例 9 と同様にして、1.

3.4 g (3.40 mmol) の N, N' -ビス (p -メトキシフェニル) - N, N' -ジオクチルフェニルホスホン酸アミド (一般式 [1] において、R¹=フェニル基、R²=オクチル基、R³=p -メトキシフェニル基) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 10 で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 0.83 (6H, t, J=7.2 Hz), 0.94-1.23 (24H, m), 3.08-3.22 (2H, m), 3.23-3.26 (2H, m), 3.76 (6H, s), 6.74 (4H, d, J=7.9 Hz), 6.94 (4H, d, J=7.9 Hz), 7.31-7.48 (3H, m), 7.70-7.76 (2H, m) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃) : δ 14.0, 22.6, 26.7, 28.5 (d, J=3.1 Hz), 29.1, 29.2, 31.7, 50.7 (d, J=4.1 Hz), 55.3, 113.8, 127.9 (d, J=12.4 Hz), 130.1 (d, J=3.1 Hz), 130.9 (d, J=3.1 Hz), 132.1 (d, J=153.1 Hz), 132.7 (d, J=8.3 Hz), 135.3 (d, J=3.1 Hz), 157.4 ppm.

³¹P-NMR (CDCl₃) : δ 21.7 ppm.

元素分析, C₃₆H₃₃O₃N₂P としての計算値 : C, 72.94 ; H, 9.01 ; N, 4.73 %。実測値 : C, 72.90 ; H, 9.01 ; N, 5.01 %。

実施例 11

ガラス容器中で、N, N' -ビス (p -オクチルフェニル) フェニルホスホン酸アミド (一般式 [9] において、R¹=フェニル基、R³=p -オクチルフェニル基) 3.72 g (7.0 mmol)、ヨウ化メチル (一般式 [10] において、R²=メチル基、X⁴=ヨウ素原子) 5 mL、水素化ナトリウム 1.0 g 及びアセトニトリル 100 mL を混合し、混合物を室温で 24 時間攪拌した。反応混合物をろ過して固形物を除き、ろ液を濃縮して得られた残渣を、エーテルを溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製して、2.88 g (5.15 mmol) の N, N' -ビス (p -オクチルフェニル) - N, N' -ジメチルフェニル

ルホスホン酸アミド（一般式〔1〕において、 R^1 =フェニル基、 R^2 =メチル基、 R^3 =p-オクチルフェニル基）を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 11 で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.87 (6H, t, $J=6.9\text{ Hz}$), 1.26 (20H, brs), 1.53–1.57 (4H, m), 2.52 (4H, t, $J=7.6\text{ Hz}$), 3.05 (6H, d, $J=9.3\text{ Hz}$), 6.99 (4H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.09 (4H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.26–7.41 (3H, m), 7.70–7.76 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 14.1, 22.7, 29.3, 29.5, 31.5, 31.6 (d, $J=3.1\text{ Hz}$), 31.9, 35.3, 38.2 (d, $J=5.2\text{ Hz}$), 125.2 (d, $J=4.2\text{ Hz}$), 128.1 (d, $J=13.5\text{ Hz}$), 128.7 (2C), 131.7 (d, $J=90.0\text{ Hz}$), 132.6 (d, $J=9.3\text{ Hz}$), 139.2, 142.8 (d, $J=3.1\text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 22.5 ppm.

元素分析, $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値 : C, 77.10 ; H, 9.53 ; N, 5.00 %。実測値 : C, 77.00 ; H, 9.68 ; N, 5.03 %。

実施例 12

ガラス容器中で、N, N'-ビス (p-オクチロキシフェニル) フェニルホスホン酸アミド（一般式〔9〕において、 R^1 =フェニル基、 R^3 =p-オクチロキシフェニル基）1.13 g (2.0 mmol)、ヨウ化メチル（一般式〔10〕において、 R^3 =メチル基、 X^4 =ヨウ素原子）1 mL、水素化ナトリウム 0.3 g 及びアセトニトリル 20 mL を混合し、混合物を室温で 24 時間攪拌した。反応混合物をろ過して固形物を除き、ろ液を濃縮して得られた残渣を、エーテルを溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製して、0.834 g (1.41 mmol) の N, N'-ビス (p-オクチロキシフェニル) -N, N'-ジメチルフェニルホスホン酸アミド（一般式〔1〕において、 R^1 =フェニル基、 R

2 = メチル基、 R^3 = p-オクチロキシフェニル基) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 12 で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 0.88 (6H, t, $J=6.9\text{ Hz}$), 1.29 (16H, brs), 1.38–1.43 (4H, m), 1.74 (4H, quin, $J=6.6\text{ Hz}$), 2.99 (6H, d, $J=10.2\text{ Hz}$), 3.88 (4H, t, $J=6.6\text{ Hz}$), 6.74 (4H, d, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.07 (4H, d, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.34–7.39 (3H, m), 7.60–7.75 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 14.1, 22.6, 29.19, 29.24, 29.3, 31.8, 38.7 (d, $J=5.2\text{ Hz}$), 68.1, 114.6, 127.5 (d, $J=4.1\text{ Hz}$), 128.0 (d, $J=13.4\text{ Hz}$), 130.8 (d, $J=157.4\text{ Hz}$), 131.1 (d, $J=2.1\text{ Hz}$), 132.5 (d, $J=8.3\text{ Hz}$), 137.9 (d, $J=3.1\text{ Hz}$), 156.5 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 22.6 ppm.

元素分析, $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$ としての計算値: C, 72.94; H, 9.01; N, 4.73%. 実測値: C, 72.85; H, 9.07; N, 4.99%.

実施例 13

ガラス容器中で N, N'-ジメチルエチレンジアミン 0.88 g (10 mmol) (一般式 [4] において、 R^2 = メチル基、 R^5 = エチレン基) とトリエチルアミン 3 mL をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解し、この容器を水浴に浸した。ジクロロフェニルホスホン酸 1.95 g (10 mmol) (一般式 [2] において、 R^1 = フェニル基、 X^1 = 塩素原子) を少しずつ加え、2 時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して得られた残渣を減圧蒸留 (180°C / 2 mmHg) して、1.79 g (8.5 mmol) の 2, 5-ジアザ-2, 5-ジメチル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン (一般式 [1] において、 R^1 = フェニル基、 R^2 = メチル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形

成している。)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

実施例 13 で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 2.44 (6H, d, $J=7.6\text{ Hz}$), 3.15–3.23 (2H, m), 3.32–3.37 (2H, m), 7.38–7.45 (3H, m), 7.64–7.71 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 31.6 (d, $J=6.3\text{ Hz}$), 48.4 (d, $J=8.8\text{ Hz}$), 128.3 (d, $J=13.7\text{ Hz}$), 131.0 (d, $J=156.6\text{ Hz}$), 131.5 (d, $J=2.9\text{ Hz}$), 132.5 (d, $J=9.8\text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 29.5 ppm.

MS (EI) : m/z 210.77.

比較例 1

$1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ の三価ランタンイオン及び $1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ の三価ユウロピウムイオンを含有する 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL に、ジクロロメタン溶液 4 mL を加え、 25°C で 10 分間振盪し、遠心分離による層分離を行った後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定したが、三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンは全て水溶液中に残存していた。

実施例 14～33

$1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ の三価ランタンイオン及び $1.00 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ の三価ユウロピウムイオンを含有する 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL に、種々のホスホン酸アミド化合物を 1 mmol 含有するジクロロメタン溶液 4 mL を加え、 25°C で 10 分間振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定し、三価ランタン及び三価ユウロピウムイオンの抽出率を算出した。結果を表 1 に示す。

なお、以下に記述する抽出率は全て、各々のイオンにおける、水層から有機層

へ移動したイオンのモル数の、初期の水層に含まれるイオンのモル数に対する割合を示す。

表 1

	ホスホン酸アミド	抽出率/%	
		ランタン	ユウロピウム
比較例 1	なし	0	0
実施例 14	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ Me} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{Me} \end{array}$	91.6	92.9
実施例 15	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ C}_{16}\text{H}_{33} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$	98.6	99.5
実施例 16	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ C}_3\text{H}_7 \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	95.1	96.7
実施例 17	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ C}_3\text{H}_7 \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	23.5	35.2
実施例 18	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ Ph} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	2.8	7.2
実施例 19	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ Me} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{Me} \end{array}$	85.3	90.7
実施例 20	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ Me} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N}-\text{Me} \\ \\ \text{N}-\text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	75.1	84.4
実施例 21	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ Ph} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N}-\text{Me} \\ \\ \text{N}-\text{Me} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	16.3	36.0
実施例 22	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ Ph} \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	5.8	6.0
実施例 23	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p \end{array}$	9.9	10.1

実施例 2 4	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-H} \\ \\ \text{N-H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p \end{array} $	1 . 6	2 . 3
実施例 2 5	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-H} \\ \\ \text{N-H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p \end{array} $	8 . 2	1 3 . 4
実施例 2 6	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-H} \\ \\ \text{N-H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p \end{array} $	7 . 0	7 . 4
実施例 2 7	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_8\text{H}_{17-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-H} \\ \\ \text{N-H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_8\text{H}_{17-}p \end{array} $	9 6 . 6	9 9 . 3
実施例 2 8	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_{17-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-H} \\ \\ \text{N-H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_{17-}p \end{array} $	4 7 . 4	8 7 . 7
実施例 2 9	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_8\text{H}_{17-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-Me} \\ \\ \text{N-Me} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_8\text{H}_{17-}p \end{array} $	9 5 . 8	9 9 . 4
実施例 3 0	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{N-C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p \end{array} $	3 . 1	5 . 0
実施例 3 1	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p \\ \parallel \quad \\ \text{Ph-P-N-C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{N-C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p \end{array} $	2 . 0	2 . 5
実施例 3 2	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Me} \\ \parallel \quad \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{-P-N} \\ \quad \\ \text{N-(CH}_2\text{)}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} $	6 4 . 6	8 4 . 1
実施例 3 3	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Me} \\ \parallel \quad \\ \text{Me-P-N} \\ \quad \\ \text{N-(CH}_2\text{)}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} $	1 . 5	1 . 8

実施例 3 4

1. $0.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の三価ランタンイオン及び $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の三価ユウロピウムイオンを含有する 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL に、実施例 8 で得られたホスホン酸アミド化合物（一般式 [1] において、 $R^1 = 4$ -オクチロキシフェニル基、 $R^2 =$ メチル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。）を $200 \mu \text{ mol}$ 含有するジクロロメタン溶液 4 mL を加え、 25°C で 10 分間振盪し、層分離させた。水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定し、三価ランタン及び三価ユウロピウムイオンの抽出率を算出した結果、 94.2% ($0.376 \mu \text{ mol}$) の三価ランタンイオン及び 97.0% ($0.388 \mu \text{ mol}$) の三価ユウロピウムイオンが水層から有機層へ抽出されていることが判った。

比較例 2

ジクロロメタンの代わりにドデカンを用いる以外は比較例 1 と同様にして、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定したが、三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンは全て水溶液中に残存していた。

実施例 3 5 ~ 3 8

1. $0.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の三価ランタンイオン及び $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の三価ユウロピウムイオンを含有する 1 mol/L の硝酸水溶液 4 mL に、実施例 8 で得られたホスホン酸アミド化合物（一般式 [1] において、 $R^1 = 4$ -オクチロキシフェニル基、 $R^2 =$ メチル基、2つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。）を種々の濃度で含有するドデカン溶液 4 mL を加え、 25°C で 10 分間振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定し、三価ランタン及び三価ユウロピウムイオンの抽出率を算出した。結果を表 2 に示す。

表 2

	A	抽出率／％	
		ランタン	ユウロピウム
比較例 2	0	0	0
実施例 3 5	0. 2	9 4. 2	9 7. 0
実施例 3 6	0. 1	4 0. 9	5 9. 1
実施例 3 7	0. 0 5	2 2. 8	3 5. 0
実施例 3 8	0. 0 2	6. 7	1 0. 2

実施例 3 9

$1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ランタンイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価セリウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価プラセオジウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ネオジウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価サマリウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ユウロピウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ガドリニウム、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価テルビウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ディスプロシウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ホルミウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価エルビウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価イッテルビウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の三価ルテチウムイオンを含有する 1mol/L の硝酸水溶液 4 mL に、実施例 1 3 で得られたホスホン酸アミド化合物（一般式 [1] において R^1 = フェニル基で、 R^2 = メチル基、2 つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。）を 1mmol 含有するジクロロメタン溶液 4 mL を加え、25℃で10分間振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する各希土類金属イオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定し、各イオンの抽出率を算出した。結果を表 3 に示す。

実施例 4 0

実施例 3 9 において、ジクロロメタンの代わりにドデカンを用い、実施例 1 3 で得られたホスホン酸アミド化合物の代わりに実施例 8 で得られたホスホン酸アミド化合物（一般式 [1] において、 R^1 = p-オクチロキシフェニル基、 R^2 = メチル基、2 つの R^3 は一緒になってエチレン基を形成している。）を用いる以外

は実施例 39 と同様にして、各イオンの抽出率を算出した。結果を実施例 39 の結果と併せて表 3 に示す。

表 3 から明らかなように、どちらの場合も三価イッテルビウムイオンと三価ルテチウムイオンを選択的に抽出することができた。

表 3

希土類イオン	抽出率／％	
	実施例 39	実施例 40
La	63.1	0.7
Ce	78.6	4.6
Pr	79.1	3.0
Nd	75.8	1.7
Sm	75.5	3.3
Eu	74.9	3.7
Gd	70.1	4.8
Tb	73.9	5.0
Dy	74.7	5.9
Ho	75.6	5.6
Er	77.1	8.9
Yb	93.2	27.3
Lu	95.7	39.4

実施例 41 ～ 44

1.00 × 10⁻⁴ mol/L の三価ランタンイオン及び 1.00 × 10⁻⁴ mol/L の三価ユウロピウムイオンを含有する 1 mol/L の硝酸水溶液 12 mL に、実施例 13 で得られたホスホン酸アミド化合物（一般式 [1] において R¹ = フェニル基、R² = メチル基、2つの R³ は一緒になってエチレン基を形成している。）を 3 mmol 含有するジクロロメタン溶液 12 mL を加え、25℃で 10 分間振盪し、層分離させた。この時、94.8% (1.14 μmol) の三価ランタンイオン及び 95.3% (1.14 μmol) の三価ユウロピウムイオンが

水層からジクロロメタン層へ移動していた。続いて、有機層を2 mLずつに分割し、これらに種々の水溶液（各種濃度の硝酸水溶液及び酢酸／酢酸ナトリウム水溶液）2 mLを独立に加え、25℃で10分間振盪し、層分離させた。水溶液中に溶存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度をICP発光分光分析法で測定し、逆抽出率を算出した。ここで、逆抽出率とは、ジクロロメタン層に含まれる希土類金属イオンを水層で抽出した際の、各々のイオンにおけるジクロロメタン層から水層へ移動したイオンのモル数の、ジクロロメタン層に含まれるイオンの初期モル数に対する割合を表す。三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの逆抽出率を表4に示す。

表 4

	水溶液の種類	逆抽出率／％	
		ランタン	ユウロピウム
実施例 4 1	3 mol / L 硝酸水溶液	98.6	>99.9
実施例 4 2	1 mol / L 硝酸水溶液	>99.9	>99.9
実施例 4 3	0.1 mol / L 硝酸水溶液	99.2	>99.9
実施例 4 4	0.5 mol / L 酢酸－0.5 mol / L 酢酸ナトリウム水溶液	>99.9	>99.9

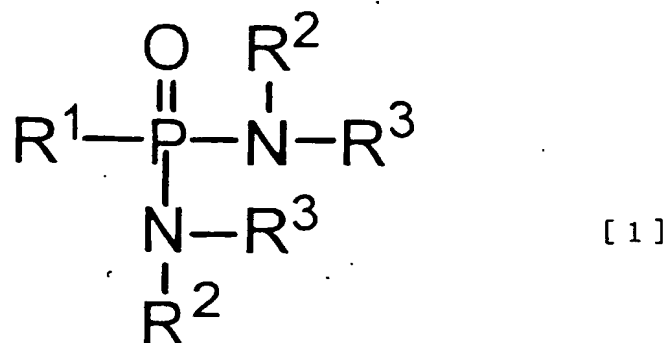
産業上の利用可能性

本発明は、希土類金属イオンの抽出剤等として有用な新規なホスホン酸アミド化合物とその製造方法、並びに該化合物を用いた、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法を提供するものであり、本発明のホスホン酸アミド化合物を抽出剤として用いることにより、希土類金属イオンを含む水溶液から希土類金属イオンを簡単な操作で極めて効率良く抽出することが出来る。

また、当該抽出操作により水層から有機溶媒層へと抽出、移行させた希土類金属イオンは、該有機溶媒層を当初の水層とは別の弱酸性ないし酸性の水と混合、接触させることにより、有機溶媒層から水層へ効率良く逆抽出することが出来る。

請 求 の 範 囲

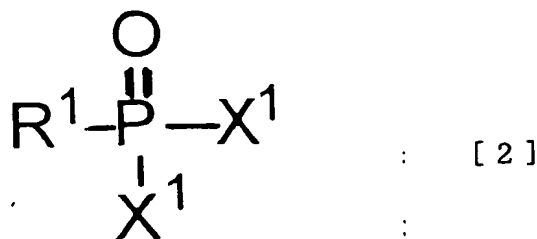
1. 一般式 [1]



(式中、 R^1 は置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アルキニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示し、 R^2 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。 R^3 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。また、式中の2つの R^3 が一緒になってアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を形成していても良い。)で表されるホスホン酸アミド化合物。

2. アミン化合物又はアンモニウム塩化合物とホスホリル化合物とを、塩基性化合物の存在下にリン-窒素結合形成反応させることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のホスホン酸アミド化合物の製造方法。

3. ホスホリル化合物が、一般式 [2]



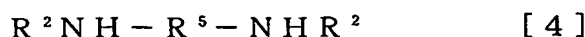
(式中、 R^1 は前記と同じ。 X^1 は脱離基を示す。)で表される化合物である、請求の範囲第2項に記載の製造方法。

4. アミン化合物が、一般式〔3〕



(式中、 R^2 は前記と同じ。 R^4 は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。)で表される化合物である、請求の範囲第2項又は第3項に記載の製造方法。

5. アミン化合物が、一般式〔4〕



(式中、 R^2 は前記と同じ。 R^5 はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。)で表される化合物である、請求の範囲第2項又は第3項に記載の製造方法。

6. アンモニウム塩化合物が、一般式〔5〕



(式中、 R^2 及び R^4 は前記と同じ。 X^2 は陰イオン基を示す)で表される化合物である、請求の範囲第2項又は第3項に記載の製造方法。

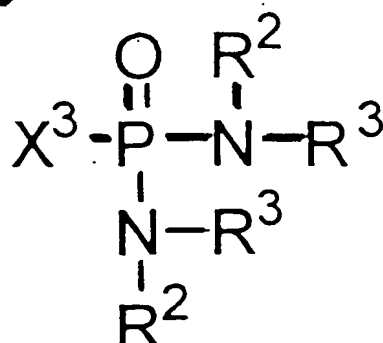
7. アンモニウム塩化合物が、一般式〔6〕



(式中、 R^2 、 R^5 及び X^2 は前記と同じ。)で表される化合物である、請求の範囲第2項又は第3項に記載の製造方法。

8. リン酸アミド化合物と有機金属化合物とをリン-炭素結合形成反応させることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のホスホン酸アミド化合物の製造方法。

9. リン酸アミド化合物が、一般式〔7〕



[7]

(式中、 R^2 及び R^3 は前記と同じ。 X^3 は脱離基を示す。)で表される化合物である。請求の範囲第8項に記載の製造方法。

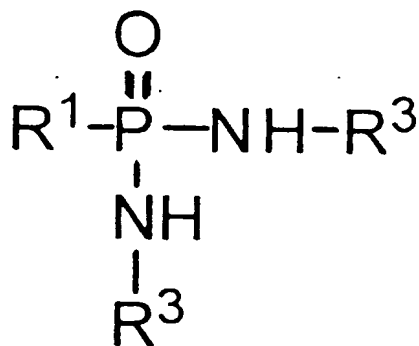
10. 有機金属化合物が、一般式 [8]



(式中、 R^1 は前記と同じ。 M はメタロ基を示す。)で表される化合物である、請求の範囲第8項又は第9項に記載の製造方法。

11. 酸性ホスホン酸アミド化合物と脱離基を有する有機化合物とを炭素-窒素結合形成反応させることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のホスホン酸アミド化合物の製造方法。

12. 酸性ホスホン酸アミド化合物が、一般式 [9]



[9]

(式中、 R^1 及び R^3 は前記と同じ。)で表される化合物である、請求の範囲第11項に記載の製造方法。

13. 脱離基を有する有機化合物が一般式 [10]



(式中、 X^4 は脱離基を示す。 R^2 は前記と同じ。)で表される有機化合物である、請求の範囲第11項又は第12項に記載の製造方法。

14. 請求の範囲第1項に記載のホスホン酸アミド化合物を含んでなる、希土類金属イオンの抽出剤。
15. 請求の範囲第1項に記載のホスホン酸アミド化合物を抽出剤として用いることを特徴とする、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法。
16. 有機溶媒を用いて抽出する請求の範囲第15項に記載の抽出方法。
17. 有機溶媒が、水と完全には混和しない有機溶媒である請求の範囲第15項に記載の抽出方法。
18. 希土類金属イオンを含む水溶液と、請求の範囲第1項に記載のホスホン酸アミド化合物及び有機溶媒とを混合、接触させて、該金属イオンを有機溶媒層に移行させる、請求の範囲第15項に記載の抽出方法。
19. 請求の範囲第18項に記載の抽出方法により希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層を、水と混合、接触させて該金属イオンを水槽に移行させることを特徴とする、希土類金属イオンの逆抽出方法。
20. 混合、接触させる水が弱酸性ないし酸性の水である請求の範囲第19項の逆抽出方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F9/44, B01D11/00, C22B3/00, C22B59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F9/44, B01D11/00, C22B3/00, C22B59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5186733 A (Imperial Chemical Industries PLC), 16 February, 1993 (16.02.93), Claims; examples (Family: none)	1 2-5, 8-18 6-7, 19-20
X Y A	US 5232895 A (Imperial Chemical Industries PLC), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; examples (Family: none)	1 2-5, 8-18 6-7, 19-20
X A	DUDDECK, Helmut et al., Synthesis and mass spectra of adamantylphosphoryl derivatives Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 1986, Vol.28, No.3, pages 307 to 314, particularly, page 308	1-5 6-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2003 (20.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	QUAST, Helmut et al., Three-membered heterocycles. 10. Phosphonohydrazidic esters by alkoxide-induced rearrangement of N-chlorophosphonic diamides Liebigs Annalen der Chemie, 1981, No.5, pages 943 to 966, particularly, page 945	1-5 6-7
X	PATOIS, Carl et al., Phosphate-phosphonate conversion: nucleophilic displacement reactions involving phosphoric amides and alkyllithiums Heteroatom Chemistry, 1990, Vol.1, No.5, pages 369 to 374, particularly, page 371	1,8-10
X	COLLINS, David J. et al., Organophosphorus compounds. XX. Approaches to the synthesis of 2,3-dihydro-1H-1, 2-benzazaphospholes involving carbon-carbon and carbon-phosphorus ring closure Australian Journal of Chemistry, 1984, Vol.37, No.5, pages 1009 to 1021, particularly, page 1011	1,11-13
X A	Chem. Abstr., 1972, Vol.76, the abstract No.145452, FADEEVA, V.I. et al., Extraction of zirconium and scandium by mixtures of benzoyl acetone and heptylphosphoric acid tetraethyldiamide Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1972, Vol.17, No.3, pages 771 to 775	1,14-18 19-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F9/44, B01D11/00, C22B3/00, C22B59/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F9/44, B01D11/00, C22B3/00, C22B59/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	US 5186733 A (Imperial Chemical Industries PLC) 1993. 02. 16 (ファミリーなし) 特許請求の範囲及び実施例	1 2-5, 8-18 6-7, 19-20
X Y A	US 5232895 A (Imperial Chemical Industries PLC) 1993. 08. 03 (ファミリーなし) 特許請求の範囲及び実施例	1 2-5, 8-18 6-7, 19-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	DUDDECK, Helmut et al., Synthesis and mass spectra of adamantylphosphoryl derivatives Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 1986, Vol.28 No.3, p.307-314 特に308頁	1-5 6-7
X A	QUAST, Helmut et al., Three-membered heterocycles. 10. Phosphonohydrazidic esters by alkoxide-induced rearrangement of N-chlorophosphonic diamides Liebigs Annalen der Chemie, 1981, No.5, p.943-966 特に945頁	1-5 6-7
X	PATOIS, Carl et al., Phosphate-phosphonate conversion: nucleophilic displacement reactions involving phosphoric amides and alkylolithiums Heteroatom Chemistry, 1990, Vol.1 No.5, p.369-374 特に371頁	1,8-10
X	COLLINS, David J. et al., Organophosphorus compounds. XX. Approaches to the synthesis of 2,3-dihydro-1H-1,2-benzazaphospholes involving carbon-carbon and carbon-phosphorus ring closure Australian Journal of Chemistry, 1984, Vol.37 No.5, p.1009-1021 特に1011頁	1,11-13
X A	Chem. Abstr., 1972, Vol.76 the abstract No.145452, FADEEVA, V. I. et al., Extraction of zirconium and scandium by mixtures of benzoyl acetone and heptylphosphoric acid tetraethyldiamide Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1972, Vol.17 No.3, p.771-775	1,14-18 19-20